

DOCKET NO.: 262338US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Joerg ISSBERNER et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06291

INTERNATIONAL FILING DATE: June 14, 2003

FOR: COPOLYMERS FOR AVOIDING DEPOSITS IN WATER SUPPLY SYSTEMS,
PRODUCTION AND USE THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

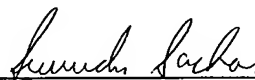
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 102 28 628.0 | 26 June 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06291.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



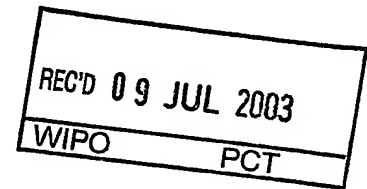
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 628.0

Anmeldetag: 26. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Stockhausen GmbH & Co KG, Krefeld/DE

Bezeichnung: Copolymerisate zur Vermeidung von Ablagerungen
in wasserführenden Systemen, deren Herstellung
und Verwendung

IPC: C 08 F, C 23 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Agurks

Copolymerisate zur Vermeidung von Ablagerungen in wasserführenden Systemen, deren Herstellung und Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft Copolymerisate aus monoethylenisch ungesättigten säuregruppentragenden Monomeren und einer weiteren hydrophoben Monomerkomponente zur Vorbeugung von anorganischen und organischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.
- 10 Wasserführende Systeme wie Wasser- und Abwasserleitungssysteme, Kühl- oder Heizkreisläufe, Kühlschmiermittelsysteme, Bohrspülungen oder Produktionsprozeßwässer zum Stofftransport enthalten eine Vielzahl von Mikroorganismen wie beispielsweise Bakterien der Art *Pseudomonas vesicularis*,
- 15 *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii* und *Enterobacter amnigenus*, die wegen der in diesen Systemen anzutreffenden Bedingungen ein schnelles Wachstum aufweisen. Durch die Vermehrung und den Stoffwechsel der Mikroorganismen kann es daher zur Bildung von biologischen Massen, den sogenannten extrazellulären Polymeren Substanzen in diesen Medien kommen, die oftmals mit anorganischen polyvalenten
- 20 Kationen Gele ergeben und an Anlagenteilen haften.

Die Ablagerungen können in Rohrleitungen zu einem deutlichen Druckverlust führen, der überproportional zur entstehenden Querschnittsverengung ist.

- Weiterhin können diese Ablagerungen die Korrosion von Anlagenteilen beschleunigen,
- 25 da in den Gelen lokal die Konzentration an Sauerstoff, das Redoxpotential, der Salzgehalt und damit die Leitfähigkeit zu der übrigen Umgebung unterschiedlich ist. Bilden sich aus derartigen Ablagerungen größere Gebilde besteht die Gefahr, dass diese abgelöst werden und zu Störungen in Aggregaten und Produktionsmassen führen.

30

In Kühlkreisläufen stellen die Ablagerungen eine Isolierschicht dar, die den Wirkungsgrad des Wärmeübergangs stark verringern können, da am Ort der Ablagerung statt konvektiver ein diffusiver Wärmübergang stattfindet. Es sei darauf hingewiesen, dass organische Beläge eine deutlich stärkere Isolierwirkung ergeben als

35 anorganische Beläge.

Von besonderer Bedeutung sind Mischungen aus organischen und anorganischen Belägen, da organische Beläge gute Wachstums- und Lebensbedingungen in den oberflächenreichen anorganischen Belägen vorfinden.

Insbesondere bei der Papierherstellung müssen diese biologischen Wachstums-Vorgänge im Produktionsprozess verhindert werden; wozu zur Zeit Mikrobizide (Biozide, Slimicides) auf der Basis intensiv wirkender, toxischer Stoffe eingesetzt werden.

5

Neben den Problemen, die mit der sicheren Handhabung und dem Transport solcher toxischen Stoffe verbunden sind und der Beschränkung der Wirkung auf den gewünschten Einsatzbereich ist es notwendig, mehrere dieser Mikrobizide in Kombination und im Wechsel nacheinander einzusetzen, um der Resistenz der Mikroorganismen gegen das gerade eingesetzte Produkt zu begegnen.

10

Zudem bedeutet die Abtötung von Mikroorganismen nicht gleichzeitig, dass diese aus dem System entfernt wurden. Oftmals bleibt tote Biomasse zurück, die für nachfolgende Mikroorganismen eine Nahrungsquelle darstellt. Die Ablagerungen sind gleichzeitig eine Barriere gegenüber Bioziden und können diese effektiv vor dem Eindringen schützen.

15

Daher ist es entscheidend derartige Gele und Ablagerungen aus dem System zu entfernen.

20

In der WO 95/15296 werden Öl-in-Wasser Emulsionen beschrieben, welche die Schleimbildung in wasserführenden Systemen verhindern. Die aufgeführten Öl-in-Wasser-Emulsionen bestehen aus einer hydrophoben Phase (Ölphase), mindestens einem Emulgator und Wasser und in deren hydrophober Phase ein Wirkstoff enthalten ist, der ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere ein Terpenkohlenwasserstoff sein kann. Nachteilig ist, dass nur organische Beläge vermieden werden können und dass es sich um eine Emulsion handelt. Dem Fachmann ist bekannt, dass Emulsionen je nach Handhabung, Lagertemperatur und Lagerdauer dazu neigen zu separieren, wodurch die Wirkung verloren geht.

25

30

Neben den organischen Ablagerungen durch mikrobielle Prozesse gibt es in den wasserführenden Systemen bei der Papierherstellung insbesondere bei der Verarbeitung von Altpapier und Recyclingpapier Ablagerungen bestehend aus Harzen und Klebstoffresten. Diese Ablagerungen können auch dann auftreten, wenn das System keine Mikroorganismen beinhaltet. Die negativen Auswirkungen auf die Anlagenteile und den gesamten Prozess sind analog den oben beschriebenen.

35

In der US 5,863,385 wird die Verwendung von Öl-in-Wasser Emulsionen entsprechend der WO 95/15296 zur Behandlung von Maschinen zur Zellstoff-, Papier- und Kartonherstellung zur Reinigung dieser Aggregate von anhaftenden Verunreinigungen

aus natürlichen Harzen und/oder synthetischen Polymerisaten sowie die Verhinderung der Verschmutzung dieser Aggregate durch solche Verunreinigungen beschrieben.

- 5 US 5,916,857 beschreibt die Entfernung von klebrigen Harzrückständen an Papiermaschinen durch Reinigungsmittel bestehend aus einer Mischung von aliphatischen Petroleumdestillaten, d-Limonen und aliphatischen Dicarbonsäureestern.

- Neben den eben beschriebenen Ablagerungen organischer Herkunft und Zusammensetzung kann es in wasserführenden Systemen zu anorganischen
- 10 Ablagerungen kommen, die aus Salzen und Verbindungen des für die benutzen Prozesse verwendeten Wassers gebildet werden. Insbesondere sind hierbei die Chloride, Sulfate, Phosphate u. Hydrogencarbonate der Erdalkalien zu nennen. Ein Teil dieser Kationen und Anionen kann unlösliche Salze oder Oxide/Hydroxide bilden, die bei Überschreitung des jeweiligen Löslichkeitsproduktes ausfallen. Insbesondere die
- 15 löslichen Hydrogencarbonate werden in der Hitze in Carbonate umgewandelt, wobei bei erhöhter Temperatur ein Teil der Calcium-Salze als schwerlösliches Calciumcarbonat ausfällt. Bei hohen Magnesium-Konzentrationen können auch Magnesiumcarbonate oder bei entsprechendem pH-Wert auch Hydroxide ausfallen. Ein bekanntes Belagsproblem in Abwasseranlagen ist auch die Bildung von
- 20 Magnesium-Ammonium-Phosphat. Weitere mögliche Ablagerungen bestehen aus Calciumsulfat, Silikaten und Phosphaten in verschiedensten Formen, welche entsprechend der Systembedingungen wie zum Beispiel pH-Wert, Temperatur und Grad der Übersättigung zur Belagsbildung neigen.
- 25 Im Bereich der Papierherstellung sind Beläge aus Calciumoxalat besonders hervorzuheben, da Oxalsäure im Holz vorkommt und während des Bleichprozesses durch oxidativen Abbau von Lignin und von Mono-, Oligo- oder Polysacchariden, wie z.B. Xylan gebildet wird.
- 30 Substanzen die das Ausfallen von schwerlöslichen Verbindungen verhindern sind dem Fachmann lange als sogenannte Härtestabilisatoren bekannt; Beispielsweise sind zu nennen: anorganische Polyphosphate, Ligninsulfonate, Naphthalinsulfosäure-Kondensationsprodukte, Phosphonsäuren, Aminomethylenphosphonsäuren, Phosphorsäureester, Phosphonocarbonsäuren, sowie Polycarbonsäuren
- 35 beispielsweise vom Typ der teilverseiften Polyacrylamide oder der Polymere bzw. Copolymere von Acrylsäure. Nachteilig bei den genannten Substanzen ist, dass einige dieser Komplexbildner toxisch sind und nur anorganische Ablagerungen vermieden werden können.

Neben Belägen aus gerade entstandenen unlöslichen anorganischen Verbindungen können auch bereits im Kühlsystem vorhandene unlösliche Teilchen zu Belägen führen. Diese zweite große Gruppe der anorganischen Belagsbildner sind suspendierte

- 5 Feststoffe, welche aus dem System resultieren oder durch die Luft bei offenen Kühlsystemen in das System eingetragen werden. Die suspendierten Feststoffe sedimentieren an Stellen mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten im System. Der so entstehende Belag kann aus Korrosionsprodukten der Werkstoffe, eingewaschenen Stäuben und Feststoffen aus dem Zusatzwasser resultieren.

- 10 Weiterhin können sich auch Ablagerungsgemische bilden, welche aus Sedimenten und Härteausfällungen bestehen.

Seit langem sind meist aus der Gruppe der Polymere Produkte bekannt, die die Funktion von Dispergiermitteln übernehmen, d.h. sie stabilisieren mikrodispers verteilte Feststoffpartikel gegen Sedimentation und Schlamm Bildung.

- 15 Hier werden Polycarbonsäuren beispielsweise vom Typ der teilverseiften Polyacrylamide oder der Polymere bzw. Copolymere von Acrylsäure mit verschiedenen Comonomeren sowie Polystyrolsulfonate, Polyvinylsulfonate, quartäre Ammoniumverbindungen unverseifte Polyacrylamide und Polyalkylenglykole eingesetzt. Der Stand der Technik wird in folgenden u.a. Schriften offenbart: EP 818423A1, US 4455235, GB 2105319, GB 2152919.

Nachteilig ist, dass nur anorganische Ablagerungen wirkungsvoll vermieden werden können.

- 25 Dem Fachmann ist bekannt, dass in wasserführenden Systemen die chemische Natur der Ablagerungen oft nicht exakt bekannt ist und durch jahreszeitliche klimatische Veränderungen schwankt. Durch die temperaturbedingte Konzentrationsschwankungen der gelösten Gase variiert gleichzeitig der Gehalt an löslichen Härtebildnern. Auch die Konzentration von Mikroorganismen ist klimatisch bedingt jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen.

- 30 So kann es sein, dass in einer Produktionsanlage jahreszeitlich bedingt unterschiedliche Ablagerungen vermieden werden müssen, das heißt unterschiedliche Maßnahmen getroffen werden müssen. In den Perioden der Wetterumstellung Winter-Sommer und umgekehrt ist dies besonders kritisch.

- 35 Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt Ablagerungen gleichzeitig durch den Einsatz von Polymeren und Bioziden zu unterdrücken, wie in EP 892838B1 oder WO 96/14092 beschrieben. Nachteilig ist auch bei dieser Methode die Handhabung von giftigen oder gefährlichen Bioziden.

In der US 5756624 werden Terpen-Terpolymere bestehend aus mindestens 10% Terpen und aus weiteren Monomeren aus der Gruppe der olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und deren Estern, erhalten durch
5 das Verfahren der Massepolymerisation, beschrieben. Nachteilig ist, dass bei der beschriebenen Polymerisation ohne Lösungsmittel u.a. hohe Temperaturen erreicht werden wodurch eine unerwünschte Färbung des Produktes eintritt. Ferner sind die so erhaltenen Polymere nicht wasserlöslich, allenfalls dispergierbar. Es wird die Verwendung u.a. als Klebrigmacher für Klebstoffe und als Builder vorgeschlagen.

10

Radikalische Copolymerisationen von Terpenen mit Maleinsäureanhydrid sind auch in Eur. Polym. J., 24 (5), 453-6, 1988 beschrieben worden. Diese Reaktionen werden als Lösungspolymerisierungen, z.B. in Tetrahydrofuran, Benzol, Dioxan oder Toluol durchgeführt. Diese teils giftigen und krebserzeugenden Lösungsmittel müssen
15 anschließend mit beträchtlichem Aufwand entsorgt werden. Massenpolymerisierung wird nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es daher, zur Vorbeugung der Ablagerungsbildung in wasserführenden Systemen Stoffe bzw. Zusammensetzungen und Verfahren zu deren
20 Herstellung bereitzustellen, die gegenüber den bekannten bisher eingesetzten Mitteln keine Toxizität aufweisen, leicht aus einfach zugänglichen Komponenten herstellbar sind und über längere Zeiten ohne Funktionsverlust lagerbar sind. Aufgrund der Anwendung in wasserführenden Systemen sollte nach Möglichkeit die Löslichkeit in Wasser gegeben sein. Die Wirksamkeit soll sowohl gegen anorganische als auch
25 organische Ablagerungen und insbesondere auch gegen Kombinationen aus beiden Ablagerungen wirksam sein. Ferner sollte eine zuverlässige Verhinderung der Sedimentation von Feststoffen unter den gegebenen Systembedingungen zuverlässig vermeidbar sein. Ferner sollte eine Verhinderung der Sedimentation von Feststoffen unter den gegebenen Systembedingungen zuverlässig erreicht werden. Neben dieser
30 stabilisierenden und dispergierenden Wirkung sollten die Stoffe bzw. Zusammensetzungen ihre Wirksamkeit gleichmäßig und unabhängig von jahreszeitlichen Temperaturschwankungen entfalten.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung
35 wasserlöslicher Copolymerisate aus

- a) monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren und
- b) mindestens einer der folgenden, eine ungesättigte Doppelbindung enthaltenden copolymerisierbaren hydrophoben Komponenten

b1) ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere ein Terpenkohlenwasserstoff

b2) ein ungesättigter, offenkettiger oder zyklischer, normaler oder isomerer Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen

5 b3) ein ungesättigter Fettalkohol oder eine ungesättigte Fettsäure und deren Ester und Amide mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, Aminen und Säuren,

dadurch gekennzeichnet, dass

10 die Copolymerisate durch radikalische Copolymerisation der Komponenten a) und b) in wässriger Phase gebildet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind, im Vergleich zu den Produkten des Standes der Technik überraschend gut wasserlöslich, die Lösungen sind farblos und klar. Sie können nicht nur die Bildung von sowohl anorganischen als auch organischen

15 Belägen verhindern, sondern weisen auch ein deutlich verbessertes Eigenschaftsniveau gegenüber den reinen Polyacrylaten bei der Verhinderung anorganischer Beläge auf. Insbesondere sind die Produkte auch zur Verhinderung gemischt organisch/anorganischer Beläge geeignet.

20 Darüber hinaus sind die beschriebenen Produkte auch zum Einsatz gegen Mikroorganismen in wässrigen Systemen wie beispielsweise bei der Zuckerherstellung aus Zuckerrüben oder wässrigen Kreisläufen der Papierherstellung oder in Kläranlagen hervorragend geeignet.

25 Erfindungsgemäß einzusetzende, säuregruppen-enhaltende, ungesättigte Monomere a) sind Monocarbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäurehalbester, Maleinsäurehalbamide, Dicarbonsäuren wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Sulfonsäuren wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 30 (Meth)allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze. Bevorzugt werden die Monocarbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und die Sulfonsäuren aus der Gruppe Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ausgewählt.

35

Besonders bevorzugt wird von den Monocarbonsäuren Acrylsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und deren Gemische. In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform werden Monocarbonsäure und Sulfonsäuregruppen enthaltende

Monomere sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze zusammen eingesetzt, wobei der Anteil der sulfonsäuregruppenhaltigen Monomere 0,1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.% beträgt.

- 5 Die Säuregruppen in den erfindungsgemäßen Copolymerisaten sind im Allgemeinen zu 1 bis 75 %, bevorzugt zu 2 bis 50 % und besonders bevorzugt zu 5 bis 30 % neutralisiert. Sie liegen bevorzugt als Alkali- oder Ammoniumsalze vor.

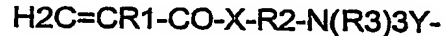
- Beispielhaft sind als hydrophobe Komponenten b) für b1) zu nennen: Natürliche und synthetische Terpene, beispielsweise Pinene wie alpha-Pinen und beta-Pinen, Terpinolen, Limonen (Dipentene), beta-Terpinen, gamma-Terpinen, alpha.-Thujene, Sabinene, delta.-sup.3 - carene, Camphen, beta-Cadinen, beta.-Caryophyllene, Cedrene, Bisalbone wie alpha.-Bisalbone, beta.-Bisalbone, gamma-Bisalbone, Zingiberene, Humulen, (alpha.-Caryophyll-1ene), alpha-Zitronellol, Linalool, Geraniol, 15 Nerol, Ipsenol, alpha-Terpineol, D-Terpineol-(4), Dihydrocarveol, Nerolidol, Farnesol, alpha.-Eudesmol, beta-Eudesmol, Zitral-, D-Citronellal, Carvon, D-Pulegone, Piperitone, Carvenone, Bisabolene, beta-Selinene, alpha-Santalene, Vitamin A, Abetinsäure und Mischungen dieser Mittel, sowie Extrakte aus natürlichen Vorkommen wie beispielsweise Orangerterpen. Von Terpenen werden bevorzugt: Pinene, Nerol, 20 Citral- und Citronellal, Camphen, Limonen/Dipentene und Linalool. Besonders bevorzugt werden Limonen/Dipentene und Pinene.

- Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe b2) sind beispielhaft zu nennen Decen, Hexadecen. Beispielhaft sind für b3) zu nennen ein Fettsäuremonoalkylester, ein 25 Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer ungesättigten Fettsäure, ein Mono- oder Polyester einer ungesättigten Fettsäure mit Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole, ein Mono- oder Polyamid von ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen, Ölsäure, Ölsäureoctylester, Glycerinmono- und -trioleat und Sorbitanoleate. In einer 30 bevorzugten Ausführungsform weist die Fettalkohol- bzw. Fettsäureeinheit 8 bis 30 Kohlenstoffatome auf.

- Als besonders bevorzugte copolymerisierbare Komponente b) werden ein acyclisches Terpen und/oder ein monocyclischer und/oder bicyclischer Terpenkohlenwasserstoff 35 verwendet.

Der Anteil der Komponente b) im Copolymerisat liegt im allgemeinen bei 0,001 bis 50 Gew.%, bevorzugt bei 0,01 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 0,2 bis < 20 Gew.%.

- 5 Zur weiteren Modifizierung der Polymereigenschaften können optional neben den oben genannten Monomeren bis zu 40 Gew.% weitere, im wässrigen Polymerisationsansatz lösliche Comonomere c) wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, (Meth)allyl-alkoholethoxylate und die Mono(Meth)acrylsäureester von Alkoholen oder Ethoxylaten wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 10 Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, verwendet werden. Als weitere geeignete Monomere seien beispielweise genannt:
- N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Bevorzugt Verwendung finden N,N-Dimethylaminoethylacrylat und N,N- 15 Dimethylaminopropylacrylamid. Auch Monomere entsprechend der folgenden Formel sind erfindungsgemäß als Komponente c) einsetzbar:



- 20 in der R₁ = H, CH₃
R₂ = C₂ - C₄-Alkylengruppe
R₃ = H, C₁ - C₄-Alkylgruppe
X = O, NH
Y = Cl, SO₄,

25 Durch Hydrolysereaktionen können aus diesen weiteren Comonomeren nach der Polymerisation gegebenenfalls Säuregruppen gebildet werden.

- Die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der erfindungsgemäßen Copolymerisate 30 liegen in einem Bereich kleiner oder gleich 500.000 g/mol bevorzugt kleiner oder gleich 100.000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 10.000 g/mol.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass die 35 Herstellung der wasserlöslichen Copolymeren durch radikalische Polymerisation der Monomerkomponenten in wässriger Phase erfolgt.

Die Konzentration der Monomeren im wässrigen Polymerisationsansatz beträgt üblicherweise 10 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.%.

Die sauren Monomerbestandteile a) können vor der Polymerisation teil oder voll
5 neutralisiert werden, wobei vorzugsweise 1-50%, besonders bevorzugt 5 – 20 % der Monomere a) neutralisiert werden. Zur Neutralisation werden bevorzugt solche Basen eingesetzt, die keinen negativen Einfluss auf die spätere Polymerisation haben. Bevorzugt wird Natron- und/oder Kalilauge und oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natronlauge, eingesetzt. Prinzipiell können aber auch andere Basen, wie etwa
10 aliphatische Amine oder aliphatische Aminoalkohole Verwendung finden.

In einer weiteren Ausführungsform werden die sauren Monomere vor der Polymerisation nicht neutralisiert. Falls gewünscht kann die Neutralisation dann nach der Polymerisationsreaktion erfolgen.

15 Die Monomerbestandteile b) werden in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens als Öl-in-Wasser-Emulsion dem Polymerisationsansatz zugeführt. Der Anteil der Ölphase in der Öl-in-Wasser-Emulsion beträgt 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% der
20 Gesamtemulsion. Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen, insbesondere stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen ist bekannt, z.B. aus der WO 95/15296. Hierzu wird die Ölkomponente in Wasser mittels geeigneter bekannter Öl-in-Wasser-Emulgatoren emulgiert. Die Auswahl der Emulgatoren erfolgt nach den für den Fachmann bekannten Kriterien.

25 Für die Polymerisation der erfindungsgemäßen Copolymere in wässriger Phase kommen mehrere Verfahren in Frage, z.B. Lösungspolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann in
30 kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise erfolgen.

Die Monomerlösung wird vor dem Start der Polymerisation bei der adiabatischen Lösungspolymerisation auf eine Temperatur von unter 30°C, bevorzugt unter 20°C heruntergekühlt.

35 Die Polymerisation kann durch verschiedene Bedingungen initiiert werden, wie z.B. durch Bestrahlung mit radioaktiven, elektromagnetischen oder ultravioletten Strahlen oder durch Redoxreaktion zweier Verbindungen, wie z.B. Natriumhydrogensulfit mit

Kaliumpersulfat oder Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxid. Auch der thermisch ausgelöste Zerfall eines sogenannten Radikalstarters wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Natriumperoxidisulfat, t-Butylhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid ist als Polymerisationsstart einsetzbar. Ferner ist die Kombination von mehreren der
5 vorgenommenen Methoden möglich. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatorbestandteile eingesetzt.

Dem Stand der Technik ist hierzu ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der
10 Initiatoren als auch der Nachkatalysatoren zu entnehmen.

Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichtes der Polymerisate kann es erforderlich sein, in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern, d.h. üblichen kettenabrechenden Substanzen, zu polymerisieren. Geeignete Molekulargewichtsregler
15 umfassen beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Amoniumformiat, Hydroxylamin sowie dessen Sulfat, Chlorid oder Phosphat; SH-Gruppen enthaltene Verbindungen wie Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Thiomaleinsäure, Thiophenol, 4-tert.-
20 Butylthiophenol, n-Dodecalmercaptan und/oder tert.-Dodecylmercaptan. Weitere Beispiele für Polymerisationsregler sind Allylalkohol, Butenol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, hypophosphorige Säure und deren Salze, wie z.B. Natriumhypophosphit. Die Polymerisationsregler werden sofern ihr Einsatz erforderlich ist, in Mengen bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.
25 Vorzugsweise polymerisiert man in Gegenwart von 0,5-15 Gew.-% eines SH-Gruppen enthaltenen Polymerisationsreglers, bezogen auf die Monomeren.

Die Zugabe der Monomerbestandteile in den Polymerisationsansatz kann in der Weise erfolgen, dass entweder alle Monomere vorgelegt werden oder aber getrennt
30 oder gemischt völlig oder teilweise dosiert werden. Die Wahl des geeigneten Verfahrens richtet sich u.a. nach der Konzentration der Monomere im Polymerisationsansatz, der Größe des Polymerisationsansatzes und der Geschwindigkeit, mit der die Komponente b) in das Copolymer eingebaut wird.

35 Es kann für die Einpolymerisation der Komponente b) von Vorteil sein, wenn dem Polymerisationsansatz Emulgatoren zugesetzt werden.

Der pH-Wert der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Polymerlösungen wird mit geeigneten Basen wie z.B. Natronlauge, Kalilauge eingestellt zwischen 1 - 10 bevorzugt 3 - 7 und besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 3,5.

- 5 Die erfindungsgemäße Copolymerisation in wässriger Phase verläuft in einfacher und problemloser Weise führt zu klaren Lösungen, die direkt ohne Isolierung des Polymers verwendet werden können. Im Gegensatz dazu werden in den im Stand der Technik beschriebenen aufwendigen Verfahren der Polymerisation in umweltbelastenden organischen Lösemitteln bzw. in Massepolymerisationsverfahren Copolymere erzeugt,
10 die stark verfärbt, nicht löslich und allenfalls in Wasser dispergierbar sind.

Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate bzw. Copolymerisationslösungen
15 werden als solche oder in Verdünnung mit Wasser oder Wasser und/oder lösungsmittelhaltigen Mischungen eingesetzt. Die Zugabe des Copolymers in das wasserführende System kann beliebig gewählt werden, vorzugsweise erfolgt die ein- oder mehrfache oder kontinuierliche Zugabe an den Punkten, wo eine hohe Belastung durch Mikroben oder deren Stoffwechselprodukte eintritt. Eine hohe Mikrobenbelastung
20 tritt beispielsweise bei der Papierherstellung, bei Stoffzuflüssen aus Altpapieranteilen oder anderen Recycling-Materialien auf.

- In Kühlsystemen erfolgt die Zugabe entweder zum System direkt oder zum Zusatzwasser. Der Einsatz erfolgt in offenen und geschlossenen Kühlkreisläufen bei
25 Eindickungszahlen zwischen 1 und 15, wobei die Temperaturen je nach Klimabedingungen und Verfahren zwischen 5 und 250 °C liegen. Der pH-Bereich in diesen Anwendungen beträgt ca. 4 - 12, die Zugabemenge an den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 0,1 - 5000 ppm, vorzugsweise 0,5 - 1000 ppm und besonders bevorzugt von 1 bis 100 ppm bezogen auf das wasserführende
30 System.

- Werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate im Bereich der Papierherstellung eingesetzt ist der Gehalt der Komponente b) bevorzugt >10%, für Anwendungen im Bereich Kühlwasser liegt er bei <10%, bevorzugt < 5% und besonders bevorzugt < 1%.
35

Ein weiteres Einsatzgebiet derartiger Substanzen ist die Dispergierung und Mahlung der verschiedensten anorganischen Pigmente für die Papierindustrie und die Keramikindustrie, die Baustoffindustrie (z.B. farbiger Beton) und die chemische

Industrie. Auch in der Farbstoffherstellung werden Dispergatoren für eine Vielzahl von Produkten verwendet.

- So werden etwa 0,1 – 5 Gew.% Dispergiermittel bezogen auf das Pigment zur
- 5 Dispergierung und Mahlung eingesetzt, beispielsweise bei der Dispergierung von Kaolin oder CaCO_3 , wobei die pH-Werte zwischen 6 und 10 liegen und sogenannte Slurries mit 50-80 Gew.% Pigmentgehalt hergestellt werden. Die Slurries weisen einen Viskositätsbereich auf, der bevorzugt zwischen 200-1500 mPa s liegt.
- 10 Bei der Farbstoff-Mahlung/Dispergierung werden deutlich höhere Dispergator Mengen benötigt. So werden bei Dispersionsfarbstoffen 10 – 50 % Dispergator bezogen auf den Farbstoffanteil eingesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Copolymeren wird eine Viskosität erreicht, die das Pumpen der Slurries im Sprühtrocknungsprozeß erleichtert.
- 15 Ein weiteres Einsatzgebiet der Produkte ist die Verhinderung von Belägen in kommunalen und industriellen Kläranlagen. Der pH – Wert in diesen Anwendungen liegt bei ca. 4 – 12, die Dosierung des beträgt 0,1 - 2000 ppm, vorzugsweise 0,5 - 500 ppm und besonders bevorzugt von 2 bis 100 ppm bezogen auf das wasserführende System. Die Temperaturen sind je nach Klimabedingungen und Verfahrensparametern
- 20 unterschiedlich und können bis ca. 100°C reichen.

In Wasch- und Reinigungsmitteln werden die erfindungsgemäßen Copolymere vorteilhaft innerhalb des Builder/Cobuilder-Systems eingesetzt.

- 25 Im Bereich der Textilindustrie werden die erfindungsgemäßen Copolymere sowohl bei der Vorbehandlung von Textilien, der Bleiche, der Färbungen, der Nachwäsche und Ausrüstung und als Schlichte verwendet.

- In der Lederindustrie lassen sich die erfindungsgemäßen Copolymere sowohl bei der
- 30 Behandlung der rohen Tierhäute als auch bei der Gerbung und der Nachgerbung der Leder einsetzen. Bei der Gerbung der Leder bewirken die Copolymeren eine Steigerung der Chromaufnahme durch das Leder, in der Nachgerbung wirken sie vorteilhaft auf die Färbung, Fülle und Narbenfestigkeit.

- 35 Für bestimmte Anwendungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemäßen Copolymerlösungen weitere Mengen an Terpenen, vorzugsweise in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion zuzusetzen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Testmethoden:

5

1. Prüfung der Dynamischen Scale Inhibierung

Die Messung wird mit einem sogenannten P.M.A.C (Pressure Measurement and Control Unit) durchgeführt.

- 10 Ein konstanter Volumenstrom von 2 [l/h] einer stöchiometrischen Mischung einer Lösung von Calciumchlorid-dihydrat und Natriumhydrogencarbonat in VE-Wasser (berechnete Calciumhärte: 30 °dH) wird durch eine in einem Heizbad von 90 [°C] befindliche spiralförmige Metallkapillare (Länge: 1 [m], Innendurchmesser: 1,1 [mm]) geleitet. Beide Lösungen werden erst direkt vor der Kapillare zusammengeführt. Das
- 15 Antibelagmittel wird dabei vor Beginn des Versuches der Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt.

Begonnen wird die Versuchsreihe mit einer Dosierung von 4,5 ppm Antibelagmittel (bezogen auf Trockensubstanz). Die Versuchszeit beträgt eine Stunde. Sobald sich

- 20 Beläge an den Innenwänden der Metallkapillare bilden, nimmt ihr Innendurchmesser ab. Da die Pumpen aber einen konstanten Volumenstrom fördern, steigt der Druck vor der Metallkapillare an. Die Änderung des Druckes wird fortlaufend gemessen und mittels Schreiber aufgezeichnet. Hat sich nach der Versuchszeit keine Belagsbildung eingestellt, so wird ein weiterer Versuch mit einer reduzierten Dosierung durchgeführt.
- 25 Ziel ist die Ermittlung der Dosierung bei der eine Belagsbildung erreicht wird. Die Versuche dienen dem Produktvergleich, d.h. die Versuche der zu vergleichenden Produkte müssen mit der gleichen Kapillare durchgeführt werden. Für die Versuchsreihe mit einem oder mehreren Produkten wird ein sogenanntes Standardprodukt ausgewählt, auf die die Ergebnisse der Versuchsreihe bezogen
- 30 werden. Dazu werden Versuche mit diesem Standardprodukt mit den in Frage kommenden Dosierungen durchgeführt.

- Der zum Vergleich herangezogene Scaling – Quotient berechnet sich nach: Druck des Produktversuches nach 40 Minuten dividiert durch Druck des Standardversuches nach
- 35 40 Minuten. Selbstverständlich müssen beide Versuche mit der gleichen Dosierung durchgeführt werden.

2. Bestimmung des relativen Dispergiervermögens gegenüber Kaolin (DVK)

Die Prüfmethode dient der Bestimmung des Dispergiervermögens von Polyelektrolyten gegenüber Schmutzteilchen in Kühlwasserkreisläufen.

- 5 Durchführung: In einem Becherglas werden 1,170 g Kaolin (10.000 ppm) eingewogen und mittels Pipette 116 ml entionisiertes Wasser zugegeben. Anschließend wird mit einem Magnetrührer bei ca. 600 U/min 10 Minuten lang dispergiert. Dabei wird der pH-Wert mit 4%iger NaOH auf 8,5 eingestellt. Bei laufendem Magnetrührer werden 19 ml mit einer Pipette entnommen und bis zur Höhe von 13 cm in ein Reagenzglas gefüllt.
- 10 Anschließend werden sofort mit einer 2-ml-Spritze mit Kanüle ca. 1,5 ml der Dispersion entnommen. Dabei ist die Spitze der Kanüle ca. 9-10 cm vom oberen Reagenzglasrand, d.h. ca. 6-7 cm vom oberen Flüssigkeitsrand einzutauchen. Von der entnommenen Probe wird sofort 1,000g in ein Becherglas eingewogen und mit entionisiertem Wasser verdünnt. Die Extinktion dieser Probe wird gemessen
- 15 (Nullprobe, Dispersion ohne Dispergator zur Standzeit 0). Die restliche Dispersion erhält einen Dispergatorzusatz von 20 ppm Trockensubstanz.

Man lässt die Proben 5 Stunden stehen und entnimmt dann wie oben schon beschrieben je eine Probe von ca. 1,5 ml und verdünnt in der gleichen Weise. Auch von diesen Proben wird sofort die Extinktion bei 450 nm gemessen (Probenwert).

20

Auswertung: Das relative Dispergiervermögen nach einer Standzeit von 5 Stunden ergibt sich durch Vergleich mit der Nullprobe, welche gleich 100% gesetzt wird. Die Probenwerte betragen dann x%.

25 3. Apparatur zur Testung auf organische Beläge

Durchflusszelle

Die Messung der Wirksamkeit der Vermeidung von organischen Belägen erfolgt mit einer Durchflusszelle anhand der Auswertung der Ablagerungen, die auf einem Stahl-

30 Prüfkörper entstehen und soll die Verhältnisse in einer Anlage zur Herstellung von Papier repräsentieren:

- Der Aufbau besteht aus einem 250 ml Erlenmeyer Becherglas, das auf einem Schüttelapparat (Bezeichnung GFL 3031) mit 160 Umdrehungen pro Minute bewegt wird. Das Becherglas wird mit der wässrigen Lösung befüllt und bei 45°C temperiert. In
- 35 das Becherglas ragen die beiden Enden eines Siliconschlauches (4 x 7 mm). Mittels einer Pumpe (Watson Marlow 313 S) wird im Schlauch ein Volumenstrom von 80 Milliliter pro Minute eingestellt. Das gesamte im Kreislauf befindliche Volumen beträgt 50 ml. In der Mitte des Schlauches befindet sich ein Silicon-Schlauchteil von 10 x 15

mm in der ein Prüfling (15 mm im Durchmesser und 2mm Dicke, aus rostfreiem Stahl, HAST AISI 316L) eingebracht ist.

Während des Versuches wird das gesamte System bei einer Temperatur von 45°C gehalten. Vor jedem neuen Versuch werden die Systemkomponenten gründlich

- 5 gereinigt. Es kommt das in der jeweiligen Papieranlage vorherrschende Wasser zu Anwendung. Zunächst werden 200 ppm der in den Beispielen bzw. Versuchsbeispielen beschriebenen Polymerisate dem Wasser (Fabrik Stora Enso Inkeroinen, entnommen am 10.01.2002, Nahrungsmittelverpackungen und graphic board, teilweise gecoated, 30 % reject and 70 % TMP, pH des Wassers 6,5; Prozesstemperatur 50-55°C)
- 10 zugefügt und für 20 Stunden unter Durchfluss in der Durchflussszelle belassen. Nach einer weiteren Zugabe von 200 ppm wird eine weitere Stunde in der Durchflussszelle belassen. Anschließend werden die Prüflinge unter einem Raster-Elektronen-Mikroskop und/oder einem Epifluoreszenzmikroskop betrachtet und jeweils gegeneinander auf Anzahl, Größe und Gestalt der Ablagerungen verglichen. Es erfolgt
- 15 eine Aufstellung derart, dass die sauberste Probe mit 1, die nächst saubere mit 2 usw. bezeichnet wird.

Hierbei ist zu beachten, dass in einer Vergleichsversuchsreihe dasselbe Wasser zur gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen untersucht wird.

20 4. Bestimmung der Dispergierwirkung von Dispergatoren in Pigment-Silurries

Diese Methode dient der Bestimmung der erforderlichen Dispergiermittelmenge für eine Pigmentslurry von vorgegebenem Pigmentgehalt (ca. 30-80%) und pH-Wert.

- 25 In ein 600-ml-Becherglas werden 166 g deionisiertes Wasser mit der gewünschten Menge an Dispergierhilfsmittel und NaOH zur pH-Einstellung gegeben. Unter Rühren bei 4000 min^{-1} werden 434 g Pigment portionsweise eingestreut. Nach Eintragen der Gesamtmenge an Pigment wird 15 min lang bei einer Drehzahl von 5000 min^{-1} weitergerührt. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von ca. 73% in der Slurry ein. Nach der
- 30 Rührzeit von 15 min wird die Probe auf Feststoffgehalt mit dem Infrarottrockner geprüft und danach die Probe auf 25°C temperiert. Anschließend erfolgt die Viskositätsmessung der Slurry mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 100 min^{-1} . Es empfiehlt sich, diesen Test mit ca. 4 verschiedenen Dispergiermittelkonzentrationen durchzuführen, um die optimale Dosierung zu bestimmen.
- 35 Eine Probe der Dispersion wird mit deionisiertem Wasser 1:9 verdünnt und der pH-Wert gemessen.

5. Bestimmung der Eignung eines Mahl/Dispergierhilfsmittels zur Herstellung von Pigmentslurries

Als Prüfgerät dient die Laborperlmühle „Dyno-Mill KDL-Spezial“

- 5 Man dispergiert eine Mischung aus 638 g deionisiertem Wasser mit der gewünschten Menge an Mahl/Dispergiermittel und NaOH zur pH-Einstellung mit einem Labordissolver vor. Der resultierende Feststoffgehalt der Slurry liegt hier bei etwa 75 Gew.%.

- 10 Danach wird das Produkt in die Laborperlmühle überführt und die Mühle und Pumpe gestartet. Man registriert die Scheibengeschwindigkeit in m/s und die Mahldauer. Nach dem Ablauf der gewählten Zeit wird die Slurry auf 20°C temperiert, in den Dissolver überführt und 2 min bei 1000 min⁻¹ gerührt. Danach erfolgen Viskositätsmessung mit dem Brookfield-Vikosimeter und Messung des pH-Wertes in 10%iger Verdünnung.

15

Am Schluss wird die Teilchengrößenverteilung mit einer Sedimentationswaage (Sedigraph) bestimmt.

Beschreibung der Versuche:

20

Vergleichsbeispiel 1

70 g Orangerterpen, 5,0 g Hexadecanol, 30 g eines 75%igen Paraffinsulfonats, 7g eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols und 5 g eines mit 3 Mol Ethylenoxid umgesetzten Laurylalkohols werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren auf 85°C erwärmt. In diese Lösung werden 383g einer 27%ige wässrigen Lösung einer Homopolyacrylsäure (Mw 2500) langsam eingegossen. Bezogen auf die eingesetzten Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC 90% freies Terpen im Produkt nachweisen.

30

Vergleichsbeispiel 2

70 g Orangerterpen, 5,0 g Hexadecanol, 30 g eines 75%igen Paraffinsulfonats, 7g eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols und 5 g eines mit 3 Mol Ethylenoxid umgesetzten Laurylalkohols werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren auf 85°C erwärmt. In diese Lösung werden 383 vollentsalztes Wasser eingegossen. Die so erhaltene Emulsion wird mit 348,84g einer 30%igen wässrigen Lösung einer Homopolyacrylsäure (Mw 2500) bei

35

Raumtemperatur gut durchmischt. Bezogen auf die eingesetzte Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC 90% freies Terpen im Produkt nachweisen.

Beispiel 1

5

In einem Polymerisationskolben (mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler) werden 73,55g Wasser, 150,0g Acrylsäure (AcS) und 225g einer Orangerterpen in Wasser Emulsion nach WO 95/15296 (Terpen Emulsion B) vorgelegt, eine Stunde Stickstoff durchgeleitet, mit 5,7g Natriumperoxidisulfat gelöst in 10g Wasser, 10g

10 Wasserstoffperoxid (35%ig) und 20g Mercaptoethanol gestartet.

Innerhalb 7 Minuten steigt die Temperatur von 20°C auf 92°C. Ab der Maximaltemperatur wird bei 92°C Innentemperatur weitergerührt.

Nach 20 Minuten werden 0,75g Azobis(2-Amidinopropan)dihydrochlorid (gelöst in 5g Wasser) zugesetzt und 3 Stunden unter Rückfluß belassen. Mit 50%iger Natronlauge

15 wird ein pH-Wert von 2,5 eingestellt. Man erhält eine klare Lösung. Bezogen auf die eingesetzte Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC weniger als 40% freies Terpen im Produkt nachweisen d.h. mehr als 60% des eingesetzten Terpens sind copolymerisiert.

20 Vergleichsbeispiel 3, analog Terpen - Emulsion B aus WO 95/15296

Vergleichsbeispiel 4

Hier wird in Anlehnung an Beispiel 15 aus der US 5,756,624 gearbeitet.

25 4a) Das Gewichtsverhältnis der Monomere im resultierenden Polymer (Maleinsäureanhydrid/Orangerterpen) beträgt 70%/30%

4b) Das Gewichtsverhältnis der Monomere im resultierenden Polymer (Maleinsäureanhydrid/Orangerterpen) beträgt 80%/20%.

30 In beiden Fällen wird eine feste braune Paste erhalten, die in Wasser unlöslich ist. Diese Paste kann jedoch in wässriger Natronlauge teilweise gelöst bzw. dispergiert werden. Es wurden 20%ige wässrige Dispersionen des Polymers eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 5; Homopolyacrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von
35 Mw 2500.

Beispiel 2:

In einem Polymerisationskolben (mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler) werden 415,6g Wasser , 188,8g Acrylsäure , 47,2g Natriummethallylsulfonat und 11,8g einer Terpen in Wasser Emulsion nach WO 95/15296 (Terpen Emulsion B) vorgelegt , eine Stunde Stickstoff durchgeleitet , mit 8g Natriumperoxidisulfat , 15g

- 5 Wasserstoffperoxid (35%ig) und 20g Mercaptoethanol gestartet .

Innerhalb von 10 Minuten steigt die Temperatur von 25°C auf 84°C . Ab der Maximaltemperatur wird bei 90°C Innentemperatur weitergerührt .

- Nach 20 Minuten wird 1g Azobis(2-Amidinopropan)dihydrochlorid (gelöst in 5g Wasser) zugesetzt und 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 15 g Wasserstoffperoxid
10 (35%ig) zugefügt und 3 Stunden unter Rückfluss belassen. Man erhält eine klare Lösung. Mittels Head-Space-GC sind im Produkt nur noch 2 ppm freies Terpen nachweisbar der restliche Anteil ist copolymerisiert.

Beispiel 3:

15

Wie unter Beispiel 2. An Stelle der Terpen in Wasser Emulsion wurden 1,7g Orangerterpen eingesetzt.

Man erhält eine klare Lösung.

- 20 Vergleichsbeispiel 6

Copolymer aus Acrylsäure und 20 Gew.% Natriummethallylsulfonat (NaMAS), mittleres Molekulargewicht Mw 1900.

- 25 Vergleichsbeispiel 7

Wie unter Vergleichsbeispiel 2 jedoch wurde anstelle einer Homopolyacrylsäure das Produkt unter Vergleichsbeispiel 6 eingesetzt.

- 30 Vergleichsbeispiel 8

Wie unter Vergleichsbeispiel 1 jedoch wurde anstelle einer Homopolyacrylsäure das Produkt unter Vergleichsbeispiel 6 eingesetzt.

35

Tabelle 1a:

| Beispiel [B] / Vergleich [VB] | VB1 | VB2 | B1 | VB3 |
|---|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------|
| analog Patent | EP 892838B1 bzw. WO 96/14092 | EP 892838B1 bzw. WO 96/14092 | | WO 95/15296 |
| Molekulargew. GPC (Mw) | 2500 | 2500 | 2500 | |
| Monomer | AcS | AcS | AcS | |
| Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%] | 14 | 6 | 6 | 14 |
| P-Mac Standard Scaling - Quotient | 4,8 | 1,5 | 1,2 | < 40 Min. |
| DVK [%] | 73 | 78 | 83 | 30 |
| Organic Deposit | 2 | 4 | 1 | 3 |
| Bemerkung | Phasen- trennung | Phasen- trennung | Klare Lösung | Emulsion |
| wasserlöslich | Ja | Ja | Ja | Nein |

Tabelle 1b:

5

| Beispiel [B] / Vergleich [VB] | VB4a | VB4b | VB5 |
|---|--|---|-----------------|
| analog Patent | US 5756624 | US 5756624 | |
| Molekulargew. GPC (Mw) | Nicht bestimmt | nicht bestimmt | 2500 |
| Monomer | MSA/Terpen | MSA/Terpen | AcS |
| Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%] | 6 | 4 | 0 |
| P-Mac Standard Scaling - Quotient | < 40 Min. | < 40 Min. | 1,0 |
| DVK [%] | 32 | 37 | 82 |
| Organic Deposit | | | |
| Bemerkung | Braune Dispersion in wässriger NaOH | Braune Dispersion in wässriger NaOH | Klare Lösung |
| wasserlöslich | Teilweise | Teilweise | Ja |

Tabelle 2a:

| Beispiel [B] / Vergleich [VB] | VB6 | VB7 | VB8 |
|---|----------------------------|--|--|
| analog Patent | EP 818423A1, US 4455235 | Analog EP 892838B1 oder WO 96/14092 | Analog EP 892838B1 oder WO 96/14092 |
| Molekulargew. GPC (Mw) | 1900 | 1900 | 1900 |
| Monomer | AcS/NaMAS | AcS/NaMAS | AcS/NaMAS |
| Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%] | 0 | 0,3 | 0,3 |
| P-Mac Standard Scaling - Quotient | 1,0 | 1,2 | 1,3 |
| DVK [%] | 87 | 85 | 85 |
| Bemerkung | Klare Lösung | Trübe Lösung | Trübe Lösung |

5 Tabelle 2b:

| Beispiel [B] / Vergleich [VB] | B2 | B3 |
|---|--------------|--------------|
| Molekulargew. GPC (Mw) | 1900 | 1900 |
| Monomer | AcS/NaMAS | AcS/NaMAS |
| Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%] | 0,3 | 0,3 |
| P-Mac Standard Scaling - Quotient | 0,9 | 0,5 |
| DVK [%] | 86 | 85 |
| Bemerkung | Klare Lösung | Klare Lösung |

Ergebnisse der Dispergierversuche mit CaCO_3

10

Die folgende Tabelle 3 enthält Ergebnisse zur Wirksamkeit als Dispergiermittel mit den Polymeren aus den Beispielen 1 und 2 sowie dem Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 3:

15

| Produkt | Dosierung/ % atro/atro | Viskosität / mPa*s bei 100 U/min | CaCO ₃ % | pH-Wert |
|---------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------|---------|
| VB1 | 0,08 | 630 | 81 | 9,9 |
| B1 | 0,08 | 289 | 81 | 9,9 |
| B2 | 0,08 | 481 | 81 | 9,7 |

- Die erfindungsgemäßen Beispiele mit dem Gehalt an Orangerterpen zeigen deutlich bessere Dispergierleistungen als das Vergleichsbeispiel. Eine niedrigere Viskosität weist im Allgemeinen deutlich auf eine bessere Dispergierung der Teilchen.

Ergebnisse der Mahl-/Dispergierversuche mit CaCO₃

- Die folgende Tabelle 4 zeigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymere als Mahlhilfsmittel

Tabelle 4

| Produkt | Dosierung % atro/atro | Visk. / mPa s bei 100 U/min | CaCO ₃ % | pH- Wert | Teilchen % < 2 µm | Teilchen % < 1 µm |
|---------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------|----------------------|----------------------|
| VB6 | 0,8 | 1850 | 76 | 9,9 | 93,5 | 71,6 |
| B1 | 0,8 | 1220 | 76 | 9,8 | 91,3 | 70,1 |
| B2 | 0,8 | 950 | 76 | 9,7 | 91,6 | 70,4 |

- Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen ein sehr gutes Verhalten bei der Verwendung als Mahlhilfsmittel. Der Vergleich mit einem üblichen Mahlhilfsmittelpolymer ergibt deutlich niedrigere Viskositäten der Pigmentaufschlämmungen für die erfindungsgemäßen Copolymere:

Ansprüche

1. Wasserlösliche Copolymerisate aus

- 5 a) monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren und
b) mindestens einer der folgenden, eine ungesättigte Doppelbindung enthaltenden
copolymerisierbaren hydrophoben Komponenten
- 10 b1) ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen,
insbesondere ein Terpenkohlenwasserstoff
b2) eine ungesättigter, offenkettiger oder zyklischer, normaler oder isomerer
Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen
b3) ein ungesättigter Fettalkohol oder eine ungesättigte Fettsäure und deren
Ester und Amide mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, Aminen und
Säuren,
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass
die Copolymerisate durch radikalische Copolymerisation der Komponenten a) und b) in
wässriger Phase gebildet werden.

2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die

- 20 monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren aus
monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren bestehen:

3. Copolymerisate nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die säuregruppentragenden Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure,

- 25 Vinyllessigsäure, bevorzugt Acrylsäure ausgewählt sind.

4. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren aus monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten

- 30 Sulfonsäuren bestehen.

5. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen zu 1 bis 75 %, bevorzugt zu 2 bis 50 % und besonders bevorzugt zu 5 bis 30 % neutralisiert sind.

35

6. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierbare Komponente ein acyclisches Terpen und/oder ein monocyclischer und/oder bicyclischer Terpenkohlenwasserstoff ist.

7. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente b) 0,001 bis 50 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 0,2 bis < 20 Gew.% beträgt.

5

8. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 40 Gew.% säuregruppenfreie, wasserlösliche Monomere c) enthalten sind.

9. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von kleiner oder gleich 500.000 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 100.000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 10.000 g/mol aufweisen.

10. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Copolymeren gem Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate durch radikalische Polymerisation der Monomerkomponenten in wässriger Phase gebildet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der copolymerisierbaren Bestandteile im wässrigen Polymerisationsansatz 10 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.% beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, die aus einer hydrophoben Phase (Ölphase), mindestens einem Emulgator und Wasser gebildet wird, eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern durchgeführt wird.

14. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 9 zur Verhinderung von organischen, anorganischen und gemischt organisch/anorganischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen.

15. Verwendung nach Anspruch 14 in Brauch- oder Abwassersystemen, in Kühlkreisläufen, in Meerwasserentsalzungsanlagen, Umkehrosmoseanlagen und zur Aufarbeitung von Brackwasser und bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben,

insbesondere zur Behandlung wässriger Suspensionen mit geschnitzten Zuckerrüben.

16. Verwendung nach Anspruch 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate dem wasserführenden System in einer Menge von 0,1 - 5000 ppm, vorzugsweise 0,5 - 1000 ppm und besonders bevorzugt von 1 bis 100 ppm zugesetzt werden.

17. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 9 als Hilfsmittel bei der Mahlung und Dispergierung von organischen und anorganischen Pigmenten.

18. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 9 als Hilfsmittel in Reinigungs- und Waschmittelformulierungen sowie in Textil - und Lederbehandlungsprozessen.

15

20

25

30

Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft Copolymerisate aus monoethylenisch ungesättigten säuregruppentragenden Monomeren und einer weiteren hydrophoben
- 5 Monomerkomponente zur Vorbeugung von anorganischen und organischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

10

15

20

25